# Ueber einige Derivate

des

# Benzoylessigaethers.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der phil. Doctorwürde

der

**kgl. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen**

eingereicht von

ALBERT CALMAN

AUS NEW YORK, U. S. A.

Druck von Karl Theyer in Mainz.

1885.

# Ueber einige Derivate

des

# Benzoylessigaethers.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der phil. Doctorwürde

der

**kgl. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

eingereicht von

ALBERT CALMAN

AUS NEW YORK, U. S. A.

Druck von Karl Theyer in Mainz.

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545821_0046

*Es sei mir hier gestattet, den Herren Privatdocenten* Dr. William H. Perkin jr. *und* Dr. Eugen Bamberger, *unter deren liebenswürdigen Leitung nachstehende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer,* Prof. Dr A. von Baeyer, *der mir stets mit Rath zur Seite stand, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.*

# Einleitung.

Seit der Entdeckung des Benzoylessigaethers durch von Baeyer*) ist die vollständige Analogie dieses Körpers mit dem Acetessigaether durch die Darstellung zahlreicher Derivate desselben festgestellt, wodurch ersterer sich als eine, für die Synthese organischer Körper, sehr nützliche Substanz erwiesen hat.

Es hat sich in erster Linie herausgestellt, dass dieser Aether, wie zu erwarten war, im Stande ist durch Behandeln mit Natrium oder Natriumaethylat eine Natriumverbindung von der Formel

$$C_6H_5.CO.CHNaCO_2C_2H_5$$

zu bilden, welche durch die Einwirkung von Alkyljodiden z. B von Jodaethyl die substituirten Benzoylessigaether fast quantitativ liefert.

Diese einfach substituirten Benzoylessigaether sind farblose unter vermindertem Druck unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche ähnlich den entsprechenden Verbindungen des Acetessigaethers das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe wiederum mit Natrium umtauschen können.

Lässt man nun auf diese Natriumverbindungen nochmals Alkyljodide einwirken, so entstehen, wenn auch schwierig und in geringen Quantitäten, die zweifach substituirten Benzoylessigaether.

Beim Verseifen dieser Aether mit alkoholischem Kali verläuft die Umsetzung wie am Acetessigaether in zwei Richtungen.

Wendet man verdünnte Kalilösungen an, so entstehen aus den zuerst durch Verseifung gebildeten Benzoylessigsäuren durch Kohlensäurespaltung hauptsächlich Ketone, während beim Erhitzen mit concentrirtem alkoholischem Kali neben wenig Keton grösstenteils organische Säuren gebildet werden. Auf diese Weise lassen sich mit der grössten Leichtigkeit beliebige Phenylketone oder substituirte Acetophenone darstellen.

Da bisher nur die Aethyl- und Allyl-Substitutionsprodukte des Benzoylessigaethers genau untersucht worden sind, schien es notwendig, um die allgemeine Anwendbarkeit dieses Körpers für organische Synthesen zu prüfen, noch einige Derivate desselben dazustellen.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst der Methyl- und Propyl-Benzoylessigaether nebst ihren Derivaten einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

---

*) Ber. XV. 2705.

## Methylbenzoylessigaether.

Um diesen Aether darzustellen, wurde Benzoylessigaether (90 gr.) mit einer Lösung von 11 gr. Natrium in absolutem Alkohol unter Abkühlung versetzt und dann mit einem Ueberschuss von Methyljodid drei Stunden auf 100° erhitzt, wobei das Gemisch vollständig neutral reagirte. Hierauf wurde das Ganze mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Oel zwei oder dreimal mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein dunkel gefärbtes Oel zurück, welches im Vacuum bei 300 m. m. fraktionirt wurde. Schon bei der ersten Destillation ging fast Alles zwischen 230° und 240° über, und nach mehrmaligem, sehr vorsichtigen Fraktioniren bekam man ein Oel, welches constant bei 235° (bei 300 m. m.) destillirte und folgende Zahlen bei der Analyse liefert:

0,1227 gr. Substanz gab
0,3135 gr. $CO_2$ und
0,0788 gr. $H_2O$

| Berechnet auf die Formel: $C_6H_5.CO.CH(CH_3)CO_2C_2H_5$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 69,90% | 69,69% |
| H = 6,80% | 7,13% |
| O = 23,40% | 23,18% |

Der Methylbenzoylessigaether ist ein fast farbloses Oel von aromatischem Geruch, welches bei einem Druck

von 300 m. m. bei 235° und
von 225 m. m. bei 226—227° findet

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Der Aether löst sich, wenn auch nur sehr schwierig, in verdünnter Kalilauge auf. Gibt man zu der Lösung desselben in Aether Natriumaethylat hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine Natriumverbindung in fast farblosen Flocken aus, welche durch viel Wasser zersetzt wird.

Um womöglich die freie Methylbenzoylessigsäure zu bekommen, wurde der reine Aether ungefähr drei Wochen bei gewöhnlicher Temperatur mit reiner concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen. Das Gemisch, welches etwas bräunlich gefärbt war, wurde dann auf Eis gegossen und die trübe Flüssigkeit mehrmals mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers wurde ein fast farbloses Oel erhalten, welches aber nach langem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum nicht erstarrte und desshalb nicht analysirt wurde. Es löste sich nicht vollständig in Ammoniak auf und war daher wahrscheinlich durch Zersetzungsprodukte der Methylbenzoylessigsäure verunreinigt.

Beim Erhitzen in einem Reagensglas entwickelte sich massenhaft Kohlensäure und das Produkt destillirte beim Fraktioniren vollständig zwischen 205 und 215° über und war ohne Zweifel Aethylphenylketon (Siedepunkt 210°).

Die Lösung der Säure in Alkohol gab auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Es ist also kein Zweifel, dass das Oel der Hauptsache nach aus Methylbenzoylessigsäure bestand, welches aber wegen seiner geringen Stabilität zum Teil in Aethylphenylketon und Kohlensäure sich zersetzt hatte.

---

## Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylbenzoylessigaether.

### *a*-Methyl-*b*-Chlorzimmtsäure.

Lässt man auf Benzoylessigaether Phosporpentachlorid einwirken, so wird dieser Aether fast quantitativ in eine Chlorzimmtsäure

$$C_6H_5.CH:CCl.CO_2H$$

übergeführt, welche das Chlor in der *a*-Stellung zu enthalten scheint.

Da aber nach der Art der Entstehung eine *b*-Chlorzimmtsäure gebildet werden sollte, nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5 + 2\,PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.CH_2.COCl + C_2H_5Cl + 2\,POCl_3 \text{ und}$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5.CCl_2.CH_2.COCl + H_2O = C_6H_5.CCl:CHCOOH + 2\,HCl,$$

schien es von Interesse, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einen substituirten Benzoylessigaether zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden 10 gr. Methylbenzoylessigaether mit 50 gr. Phosphoroxychlorid gemischt und dann unter Abkühlung 25 gr. Phosphorpentachlorid langsam zugegeben. Das Ganze wurde eine Stunde stehen gelassen und dann zur Vollendung der Reaktion etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Produkt, welches nur hellgelb gefärbt war, wurde zunächst auf Eis gegossen, und sobald alles Phosphoroxychlorid zersetzt war, mit Aether extrahirt.

Die ätherische Lösung wurde dann mehrmals mit Natronlauge geschüttelt, wobei eine beträchtliche Quantität einer Säure sich löste, während eine geringe Menge eines neutralen Körpers in dem Aether zurückblieb, welcher mittelst eines Scheidetrichters von der alkalischen Flüssigkeit getrennt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein fast farbloses dickes Oel zurück, das behufs Reinigung einigemale im Vacuum fraktionirt wurde. Bei der ersten Destillation ging fast Alles zwischen 225 und 240° über und nach mehrmaligem wiederholten Fraktioniren wurde ein hellgelbes dickes Oel erhalten, welches constant bei 230—233° (bei 300 m. m.) überging und bei der Analyse die folgenden Zahlen gab:

I. 0,1996 gr. Substanz gab:
0,470 gr. $CO_2$
0,1076 gr. $H_2O$ und

II. 0,1536 gr. Substanz gab:
0,0952 gr. AgCl

| Berechnet auf $C_6H_5.CCl : C(CH_3).CO_2C_2H_5$; | I. | II. | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| C = | 64,29% | — | 64,23% |
| H = | 5,80% | — | 5,99% |
| Cl = | — | 15,18% | 15,17% |
| O = | — | — | 14,61% |

Die Substanz war also der Aether einer Methylchlorzimmtsäure, entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH(CH_3)COOC_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5.CCl:C(CH_3).COOC_2H_5 + HCl + POCl_3$$

Da sich herausstellte, dass die vom Aether getrennte Flüssigkeit auch organische Substanzen enthielt, wurde dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei fast farblose Flocken aus fielen, welche durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser von der wässrigen Lösung befreit wurde. Nach dem Trocknen auf einem Thonteller und mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Ligroin erhält man die neue Säure in Form von farblosen baumwollähnlichen Nadeln, die folgendes Resultat bei der Analyse gaben:

I. 0,189 gr. Substanz gab:
0,4213 gr. $CO_2$
0,086 gr. $H_2O$ und

II. 0,2413 gr. Substanz gab:
0,1555 gr. Ag Cl

| Berechnet auf $C_6H_5.CCl:C(CH_3)COOH$: | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| C = | 60,79% | 61,07% | — |
| H = | 5,06% | 4,58% | — |
| Cl = | 17,95% | — | 18,07% |
| O = | 16,20% | — | — |

In der alkalischen Flüssigkeit war also eine Methylchlorzimmtsäure enthalten.

Diese Säure schmilzt bei 116° und lässt sich in kleinen Quantitäten fast unverändert destilliren.

Sie löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und Alkalien sehr leicht auf; schwer dagegen in kaltem Ligroin.

Mit concentrirter Salpetersäure behandelt entstehen schön krystallisirende Nitroprodukte, welche aber nicht weiter untersucht wurden.

Das Silbersalz der Säure wurde aus der, von überschüssigem Ammoniak durch Stehen über Schwefelsäure in Vacuum befreiten, Lösung des Ammoniaksalzes mittest Silbernitrat dargestellt.

Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser stellt das Salz einen weissen, in Wasser fast unlöslichen, sehr beständigen Niederschlag dar, welcher nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum folgende Zahlen bei der Analyse gab:

0,3175 gr. Substanz gab:
0,1482 gr. Ag Cl

| Berechnet auf $C_6H_5.CCl:C(CH_3)CO_2Ag$: | Gefunden: |
| --- | --- |
| Ag = 35,64% | 35,20% |

Dieses Silbersalz zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung eines Oels, welches wahrscheinlich Chlormethylstyrol ist, das aber wegen der geringen Quantität nicht weiter untersucht wurde.

Was die Constitution dieser Säure betrifft, so kann das Chlor nur in der *b*-Stellung befindlich sein, weil die Methylgruppe in dem Methylbenzoylessigaether die *a*-Stellung einnimmt. Die Einwirkung des Chlorphosphors auf diesen Aether findet daher nach folgenden Gleichungen

I. $C_6H_5.CO.CH(CH_3).COOC_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.CH(CH_3)COOC_2H_5 + POCl_3$

II. $C_6H_5.CCl_2.CH(CH_3).COOC_2H_5 = C_6H_5.CCl:C(CH_3)COO.C_2H_5 + HCl$

III. $C_6H_5.CCl:C(CH_3).COOC_2H_5 + H_2O = C_6H_5.CCl:C(CH_3CO_2H + C_2H_5OH$

in ganz normaler Weise statt, während Perkin*) bei der Reaktion zwischen Chlorphosphor und dem nicht methylirten Benzoylessigaether in Folge einer bemerkenswerten Umlagerung *a*-Chlorzimmtsäure erhalten hat.

## *a*-Methyl-*b*-Oxyhydrozimmtäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde Methylbenzoylessigaether in verdünntem Alkohol gelöst, und dann zur Lösung Natrium Amalgam in kleinen Portionen zugegeben. Das Gemisch erhitzte sich sehr stark hierbei und musste abgekühlt werden; es entwickelte sich aber kein Wasserstoff. Nach 24stündigem Stehen neutralisirte man mit verdünnter Schwefelsäure, und filtrirte; es blieb etwas Harz zurück.

Das Filtrat wurde hierauf eingeengt um den Alkohol zu entfernen, und dann sechsmal mit Aether extrahirt. Die aetherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether wurde abdestillirt, und es blieb ein dickes Oel zurück, welches nicht fest werden wollte. Es wurde daher mit Bariumhydrat behandelt, bis es alkalisch reagirte, dann Kohlendioxid durchgeleitet und filtrirt, hierbei blieb viel Schmiere zurück; das Filtrat dann mit Salzsäure angesäuert und einige Male mit reinem Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man ein farbloses dickes Oel, welches über Schwefelsäure im Vacuum krystallinisch erstarrte. Nach dem Trocknen auf einem Thonteller und mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Benzol, erhielt man die Säure ganz rein in kleinen Blättchen, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

*) Ber. 16.

0,192 gr. Substanz gab
0,192 gr. $CO_2$ und
0,1175 gr. $H_2O$

| Berechnet auf die Formel: $C_6H_5.CH(OH).CH.(CH_3).COOH$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 66,67% | 66,35% |
| H = 6,67% | 6,80% |
| O = 26,67% | 26,85% |

Aus wenig heissem Benzol krystalisirt die *a*-Methyl *b*-Oxyhydrozimmtsäure beim Erkalten sehr schön in kleinen Blättchen, welche bei 117° schmelzen.

Beim Erhitzen giebt sie Wasser ab und es destillirt eine Säure über, welche beim Umrühren fest wird, und welche stark nach Benzaldehyd riecht.

## Propylbenzoylessigaether.

Zur Darstellung dieses Aethers wurde ein in der Kälte bereitetes Gemisch von Benzoylessigaether (50 gr.) mit einer Lösung von Natrium (6 gr.) in absolutem Alkohol mit einem geringen Ueberschuss von Propyljodid (50 gr.) versetzt und drei bis vier Stunden auf 100° erhitzt, worauf das Gemisch vollständig neutral reagirte.

Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasser versetzt, wobei sich ein Oel abschied. Dieses wurde zwei bis dreimal mit Aether extrahirt, und die aetherische Lösung nach dem Waschen mit Wasser über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein dunkelbraun gefärbtes Oel, welches zunächst im Vacuum bei 300 m. m. fraktionirt wurde. Es ging schon bei der ersten Destillation fast Alles zwischen 240 und 260° über, und nach mehrmaligem Fraktioniren wurde das Produkt als ein bei 250 bis 252° (bei 300 m. m.) constant siedendes, farbloses Oel leicht rein erhalten, welches bei der Analyse folgendes Resultat lieferte.

0,3358 gr. Substanz gab:
0,8886 gr. $CO_2$
0,2423 gr. $H_2O$

| Berechnet auf $C_6H_5.CO.CH(C_3H_7)CO_2.C_2H_5$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 71,79% | 72,15% |
| H = 7,69% | 8,01% |
| O = 20,52% | 19,84% |

Dieser Aether ist ein wasserhelles Oel von stark aromatischem Geruch, welches bei einem Druck von 300 m. m. bei 250—252° und bei 225 m. m. bei 238—239° siedet. Die alkoholische Lösung desselben gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

## Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propylbenzoylessigaether.

### *a*-Propyl-*b*-Chlorzimmtsäure.

Da es von Interesse schien, Phosphorpentachlorid auch auf den Propylbenzoylessigaether einwirken zu lassen, wurde zu diesem Zweck Propylbenzoylessigaether (10 gr.) in Phosphoroxychlorid (35 gr.) gelöst und dann unter Abkühlung langsam Phosphorpentachlorid (18 gr.) zugegeben. Das Ganze wurde eine kurze Zeit stehen gelassen und dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach längerem Stehen wurde das Produkt auf Eis gegossen und nach der vollständigen Zersetzung des Phosphoroxychlorids mit Aether ausgeschüttelt. Die aetherische Lösung wurde zunächst mehrmals mit Natronlauge geschüttelt, wodurch alle gebildete Säure in Lösung ging, während ein neutral reagirender Körper im Aether gelöst blieb und von der alkalischen Flüssigkeit getrennt wurde.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein gelbes schweres Oel zurück, welches dann zur Reinigung dreimal im Vacuum fraktionirt und auf dieses als farbloses bei 247—249° (bei 300 m. m.) constant siedendes Oel rein erhalten wurde. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

| I. | II. |
|---|---|
| 0,2251 gr. Substanz gab: | 0,2085 gr. Substanz gab: |
| 0,548 gr. $CO_2$ | 0,5075 gr. $CO_2$ |
| 0,1438 gr. $H_2O$ | 0,1228 gr. $H_2O$ |

III.
0,133 gr. Substanz gab:
0,0755 gr. Ag Cl.

Berechnet auf die Formel: $C_6H_5.CCl:C(C_3H_7).COOC_2H_5$

| | |
|---|---|
| C = | 66,67% |
| H = | 6,75% |
| Cl = | 13,89% |
| O = | 12,69% |

| Gefunden: | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C = | 66,42% | 66,45% | — |
| H = | 7,09% | 6,56% | — |
| Cl = | — | — | 14,07% |

Dieses Oel war also unzweifelhaft der Aether der *a*-Propyl-*b*-Chlorzimmtsäure, entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH(C_3H_7)CO_2C_2H_5 + PCl_5 : C_6H_5C(Cl):C(C_3H_7).CO_2C_2H_5 + POCl_3 + HCl.$$

Hierauf wurde die alkoholische Flüssigkeit, welche von dem oben erwähnten Aether getrennt wurde, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sofort eine Säure in glänzenden gelblichgefärbten Krystallblättchen ausfiel, welche sogleich filtrirt und mit Wasser aus-

gewaschen wurden. Nach dem Trocknen auf Thonteller ist sie mehrmals aus kochendem Ligroin umkrystallisirt worden und erhielt man die Säure so, als beinahe farblose Nadeln, die analysirt wurden mit dem folgenden Resultate:

| I. | II. |
|---|---|
| 0,203 gr. Substanz gab: | 0,2246 gr. Substanz gab: |
| 0,4738 gr. $CO_2$ | 0,5289 gr. $CO_2$ |
| 0,1022 gr. $H_2O$ | 0,1156 gr. $H_2O$ |

III.
0,2839 gr. Substanz gab:
0,1789 gr. Ag Cl.

Berechnet auf die Formel der *a*-Propyl-*b*-Chlorzimmtsäure:

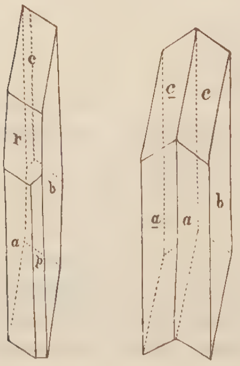
$$C_6H_5.CCl:C(C_3H_7).COOH:$$

| | | |
|---|---|---|
| C | = | 64,29% |
| H | = | 5,80% |
| Cl | = | 15,63% |
| O | = | 14,28% |

| Gefunden: | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C = | 63,66% | 64,23% | — |
| H = | 5,62% | 5,72% | — |
| Cl = | — | — | 15,39% |

Die *a*-Propyl-*b*-Chlorzimmtsäure schmilzt bei 121° und sublimirt etwas über dem Schmelzpunkt in langen, farblosen Nadeln.

Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und Alkalien sehr leicht löslich, schwer dagegen in kaltem Ligroin. Aus der Lösung in heissem Ligroin erhält man durch langsames Erkalten und Verdunsten grosse messbare Krystalle, des Triklinen Krystall-Systemes




a : b : c : = 0,7967 : 1 : 0,7403

*a* = 122° 33′
*b* = 106° 21′
*c* = 69° 25′

∞P∞ (010) = b
∞P∞ (100) = a
oP (001) = c
∞P,′ (110) = p
,P′∞ (101) = r

Die Krystalle erscheinen stets als tafelförmige Zwillinge nach der Fläche b, an welchen die beiderseitigen Flächen a vorn einen einspringenden, hinten einen ausspringenden Winkel von 151° 22′ (gemessen 151° 22′—42′), die Flächen c oben einen ausspringenden, unten einen einspringenden Winkel von 121° 19′ bilden. Der einspringende Winkel zwischen den Flächen c konnte nicht gemessen werden, da die Krystalle an den betreffenden Enden aufgewachsen oder verkümmert waren.

Die Flächen b erscheinen meistens gewölbt und eignen sich nicht zur Messung; auch die Randflächen sind in den meisten Krystallen treppenförmig gebrochen, im einzelnen aber eben entwickelt und von lebhaftem diamantähnlichem Glanze. Einfache Krystalle wurden nicht beobachtet.

An den Zwillingen fehlen gewöhnlich noch die Flächen p, oft auch r.

| | | Gemessen: | | Berechnet: | |
|---|---|---|---|---|---|
| a : b | = | *75° | 41 | — | — |
| a : c | = | *96° | 44 | — | — |
| b : c | = | *119 | 16 | — | — |
| a : r | = | *133 | 62 | — | — |
| b : p | = | *140 | 39 | — | — |
| r : b | = | 101 | 43 | 101° | 56′ |
| c : c | = | 121 | 19 | 121 | 19 (am Zwilling) |

Im convergenten polarisirten Lichte kommen auf der Fläche b der Zwillinge zwei Ringsysteme zur Erscheinung, welche derselben optischen Axe der beiden Zwillingshälften angehören.

Das Silbersalz dieser Säure, aus dem Ammoniaksalz mittelst Silbernitrat erhalten, stellt einen weissen in Wasser fast unlöslichen, sehr beständigen Niederschlag dar, welcher bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,4945 gr. Substanz gab:
0,2165 gr. Ag Cl.

| Berechnet für $C_6H_5CCl : C(C_3H_7)CO_2Ag$: | Gefunden: |
|---|---|
| Ag = 32,63% | 33,03% |

## Butylphenylketon.

$C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2\ CH_3.$

Um dieses Keton darzustellen, wurde der Propyl-Benzoylessigaether mit einer verdünnten alkoholischen Kali-Lösung etwa sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei vollständige Verseifung eintrat.

Zur Isolirung des Reaktionsproduktes wurde Wasser zugegeben und das Ganze mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, die aetherische Lösung mit Wasser gut gewaschen und dann über Kaliumcarbonat

getroknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen wurde Schliesslich nach mehrmaligem Fraktioniren bekam man ein farbloses Oel, das constant bei 238 bis 240° siedete und sich bei der Analyse als reines Butylphenylketon erwies.

| I. | II. |
|---|---|
| 0,1158 gr. Substanz gab: | 0,1805 gr. Substanz gab: |
| 0,3441 gr. $CO_2$ | 0,5373 gr. $CO_2$ |
| 0,0957 gr. $H_2O$ | 0,1528 gr. $H_2O$ |

Berechnet auf $C_6H_5.CO.C_4H_9$

C = 81,48%
H = 8,64%
O = 9,88%

| Gefunden: | I. | II. |
|---|---|---|
| C | = 81,05% | 81,19% |
| H | = 9,19% | 9,28% |
| O | = 9,75% | 9,53% |

Dieses Keton entsteht aus dem Propylbenzoylessigaether durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH(C_3H_7)CO_2C_2H_5 + 2\,KOH = C_6H_5.CO.CH_2C_3H_7 + K_2CO_3 + C_2H_5OH.$$

Es bildet ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, welches bei 238° bis 240° unter gewöhnlichem Druck ganz ohne Zersetzung siedet.

## Isopropylbenzoylessigaether.

Um diesen Aether darzustellen, wurde Benzoylessigaether (50 gr.) mit einer Lösung von 6 gr. Natrium in absolutem Alkohol unter Abkühlung versetzt, und dann mit einem geringem Ueberschuss von Isopropyljodid einige Stunden auf 100° erhitzt, wobei das Gemisch vollständig neutral reagirte. Hierauf wurde das Ganze mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Oel zwei oder dreimal mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein dunkelgefärbtes Oel zurück, welches im Vacuum bei 225 m. m. fraktionirt wurde. Schon bei der ersten Destillation ging fast Alles zwischen 225° und 245° über, und nach mehrmaligen, sehr vorsichtigen Fraktionen bekam man ein Oel, welches konstant bei 236—237° (bei 225 m. m.) destillirte, und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0,276 gr. Substanz gab:
0,723 gr. $CO_2$ und
0,188 gr. $H_2O$

| Berechnet auf die Formel: $C_6H_5CO.CH.(C_3H_7).CO_2C_2H_5$. | Gefunden: |
|---|---|
| C = 71,79% | 71,45% |
| H = 7,70% | 7,61% |
| O = 20,51% | 20,94% |

Der Isopropylbenzoylessigaether ist ein fast farbloses Oel von aromatischem Geruch, welches bei einem Druck von 225 m. m. bei 236—237° siedet.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

## Isobutylphenylketon

$C_6H_5.CO.C(CH_3)_3$.

Zur Darstellung dieses Ketons wurde der Isopropylbenzoylessigaether mit einer verdünnten alkoholischen Kalilösung etwa sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, wodurch vollständige Verseifung eintrat.

Zu diesem Gemisch wurde Wasser zugegeben, und dann das Ganze mehrmals mit Aether ausgeschüttelt.

Die aetherische Lösung tüchtig mit Wasser gewaschen und dann über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches dann fraktionirt wurde. Nach öfterem Fraktioniren erhielt man ein fast wasserhelles Oel, das constant bei 227—228° siedete, und beim Analysiren folgendes Resultat lieferte:

0,1605 gr. Substanz gab:
0,1315 gr. $CO_2$ und
0,1315 gr. $H_2O$

| Berechnet auf $C_6H_5.CO.C(CH_3)_3$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 81,48% | 81,39% |
| H = 8,64% | 0,09% |
| C = 9,88% | 9,52% |

Dieser Körper war reines Isobutylphenylketon, ein farbloses Oel von aromatischen Geruch, welches unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung bei 228° siedet.

## Isobutylbenzoylessigaether.

Zur Darstellung dieses Aethers wurde ein in der Kälte bereitetes Gemisch von Benzoylessigaether (50 gr.) mit einer Lösung von Natrium (6 gr.) in absolutem Alkohol mit einem kleinem Ueberschuss von Isobutyljodid (40 gr.) versetzt und drei bis vier Stunden auf 100° erhitzt, worauf das Gemisch vollständig neutral reagirte. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasser versetzt, wobei sich ein Oel abschied.

Dieses wurde zwei bis dreimal mit Aether ausgeschüttelt, und die aetherische Lösung nach dem Waschen mit Wasser über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein dunkel gefärbtes Oel, welches zunächst im Vacuum fraktionirt wurde. Es ging schon bei der ersten Destillation fast Alles zwischen 230° und 260° über, und nach mehrmaligem Fraktioniren wurde das Produkt als ein bei 246°—247° (bei 225 m. m.) constant siedendes Oel leicht rein erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,2257 gr. Substanz gab:
0,596 gr. $CO_2$ und
0,162 gr. $H_2O$

| Berechnet auf $C_6H_5CO.CH(C_4H_9)CO_2C_2H_5$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 72,26% | 72,01% |
| H = 8,03% | 7,97% |
| O = 19,71% | 20,02% |

Der Isobutylbenzoylessigaether ist ein fast farbloses Oel mit aromatischem Geruch, welches bei einem Druck von 225 m. m. bei 246°—247° siedet. Die alkoholische Lösung desselben giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

---

## Isoamylphenylketon

$C_6H_5.CO.CH_2.C(CH_3)_3$.

Um dieses Keton darzustellen, wurde der Isobutylbenzoylessigaether mit einer verdünnter Lösung von alkoholischem Kali ungefähr acht Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierbei trat vollständige Verseifung ein.

Zur Trennung des Produktes wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, und das ganze drei bis vier Mal mit Aether ausgeschüttelt, die aetherische Lösung mit Wasser gut gewaschen und dann über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen wurde. Schliesslich nach öfterem Fraktioniren erhielt man ein Oel, das constant bei 240°—241° siedete, und sich bei der Analyse als reines Keton erwies:

0,187 gr. Substanz gab:
0,561 gr. $CO_2$ und
0,156 gr. $H_2O$.

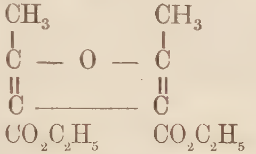
| Berechnet auf $C_6H_5.CO.CH_2.C(CH_3)_3$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 81,82% | 81,82% |
| H = 9,09% | 9,27% |
| O = 9,09% | 8,91% |

Das Isoamylphenylketon ist ein fast farbloses, aromatisches Oel, welches bei 240°—241° unter gewöhnlichem Druck ganz ohne Zersetzung siedet.

## Diphenylfurfurandicarbonsäureaether.

Durch die Untersuchungen von Knorr*) und Paal**) ist die Constitution der von Harrow***) zuerst dargestellten Carbopyrotritar- und Pyrotritar-Säure durch die Synthesen derselben aus Diacetylbernsteinsäureaether und Acetonylacetessigaethers durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln in befriedigender Weise aufgeklärt worden.

Behandelt man nämlich den Diacetylbernsteinsäureaether mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht unter Austritt von Wasser der Aether der Carbopyrotritarsäure, welcher daher nur eine Constitution



besitzen kann und desswegen als Dimethylfurfurandicarbonssäureaether aufgefasst werden muss.

Dieser Aether gibt beim Verseifen die entsprechende Säure, welche beim Erhitzen Kohlensäure abspaltet unter Bildung der Pyrotritarsäure, die demnach eine Dimethylfurfuranmonocarbonsäure ist.

Behandelt man den Dibenzoylbernsteinsäureaether mit verdünnter Schwefelsäure unter denselben Bedingungen, unter welchen nach Harrow†) aus dem Diacetylbernsteinsäureaether die Carbopyrotritarsäure entsteht, so erhält man eine, dieser Säure ganz analogen, Verbindung von der Formel $C_{18}H_{12}O_5$††), welche daher sehr wahrscheinlich als eine Diphenylfurfurandicarbonsäure aufzufassen ist.

In einer ausführlichen Mitteilung über die Benzoylessigsäure gibt Perkin†††) an, dass der Dibenzoylbernsteinsäureaether beim Stehenlassen mit concentrirter Schwefelsäure in eine bei 85° schmelzende Verbindung übergeführt wird, welche beim Verseifen die Säure $C_{18}H_{12}O_5$ gibt und daher wahrscheinlich den Aether derselben darstellt. Da aber wegen Mangel an Material dieser Körper seiner Zeit nicht analysirt werden konnte, schien es von Interesse, die Untersuchung desselben wieder aufzunehmen, wobei, wie im Folgenden berichtet werden soll derselbe in der That sich als ein Diphenylfurfurandicarbonsäureaether herausgestellt hat.

---

*) Ber. 17. 2863 b.
**) Ber. 17. 2756 b.
***) Annal. 201. 145.

†) Annal. 201. 145.
††) chem. Journal 1885.
†††) chem. Journal 1885.

Um diesen Aether darzustellen, verfährt man am zweckmässigsten folgendermassen. Der feingepulverte Dibenzoylbernsteinsäureaether wird mit etwa der zehn bis fünfzehnfachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, wobei er sich unter geringer Erwärmung vollständig auflöst. Das Gemisch wird etwa zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann auf Eis gegossen, wobei sich ein dickes, farbloses Oel ausscheidet, welches mit Aether extrahirt wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein dickes, fast farbloses Oel zurück, das beim Anrühren mit einem kalten Gegenstand unter bedeutender Wärmeentwicklung sofort krystallinisch erstarrt.

Die Krystalle werden zunächst in heissem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sie beim langsamen Erkalten in grossen hellgelben, schön ausgebildeten Prismen rein erhalten werden.

Bei den Analysen erhielt man folgende Zahlen:

| I. | II. |
|---|---|
| 0,1698 gr. Substanz gab: | 0,225 gr. Substanz gab: |
| 0,4505 gr. $CO_2$ | 0,5974 gr. $CO_2$ |
| 0,090 gr. $H_2O$ | 0,1134 gr. $H_2O$ |

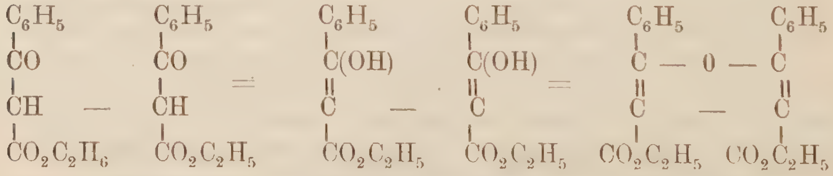
Berechnet für die Formel:

$C_6H_5.C : C.CO_2C_2H_5$
$\}O$
$C_6H_5.C : C.CO_2C_2H_5$

C = 72,53%
H = 5,89%
O = 21,98%

| Gefunden: | I. | II. |
|---|---|---|
| C = | 72,36% | 72,41% |
| H = | 5,89% | 5,60% |
| O = | 21,75% | 21,99% |

Dieser Körper entsteht aus dem Dibenzoylbernsteinsäureaether nach den Gleichungen:

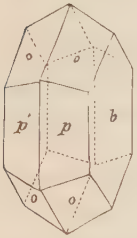


Dibenzoylbernsteinsäure-aether (stabile Form). Dibenzoylbernsteinsäure-aether (Labile Form). Diphenylfurfuran-Dicarbonsäureaether.

Er ist daher unzweifelhaft als Diphenylfurfurandicarbonsäureaether aufzufassen.

Dieser Aether schmilzt bei 86° und ist besonders durch eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Er ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Aether, Alkohol und Ligroin und krystallisirt besonders aus der aetherischen Lösung beim Verdunsten in grossen, fast farblosen, messbaren Krystallen des rhombischen Krystallsystemes.




a : b : c : = 0,9005 : 1 : 0,6309

Blass schwefelgelbe durchsichtige Krystalle der Combination P (111) = o, ∞P'/2 (210) = p, ∞P∞ (010) = 2, Kurzprismatisch nach der Verticalaxe, gewöhnlich tafelförmig durch Vorwalten der Fläche b.

| | Gemessen: | Berechnet: | |
|---|---|---|---|
| o : o = (111) (111) = | *86° 38' | — — | (Basiskante) |
| o : o = (111) (111) = | *118 42 | — — | (Makrodiagonale Polkante) |
| o : o = (111) (111) = | 125 10 | 125° 20' | (Brachydiagonale Polkante) |
| p : p' = (210) (210) = | 131 32 | 131 35 | |
| o : p = (111) (210) = | 130 37 | 130 47 | |
| o : p = (111) (210) = | 106 3 | 106 5 | |

Ebene der optischen Axen die Basis; im convergenten polarisirten Lichte kommt auf der Fläche p das Interferenzbild einer Axe (excentrisch, gegen die Kante 2d zu) zur Erscheinung.

Beim raschen Verdunsten der Lösungen bleibt der Aether im überschmolzenen Zustand d. i. als Oel zurück, wird aber beim Berühren plötzlich krystallinisch. Beim Erhitzen in kleinen Quantitäten destillirt er fast ohne Zersetzung.

Die Lösung in Chloroform entfärbt Brom in der Kälte nicht, rasch aber beim Erwärmen unter Bromwasserstoffentwicklung.

Mit Salpetersäure behandelt entstehen krystallinische Nitro-Produkte.

Von Phosphorpentachlorid wird er nicht angegriffen.

Diphenylfurfurandicarbonsäureaether löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Farbe leicht auf, beim Erwärmen wird die Lösung zuerst bräunlich und später intensiv rötlich violett gefärbt.

---

## Diphenylfurfurandicarbonsäure.

Diese Säure, welche früher von Perkin*) durch Kochen von Diacetylbernsteinsäureaether mit verdünnter Schwefelsäure in kleinen Mengen dargestellt wurde, lässt sich leicht aus dem oben erwähnten Diphenylfurfurandicarbonsäureaether durch Verseifen mit Alkalien in jeder beliebigen Menge gewinnen.

---

*) chem. Journal 1885.

Die Verseifung wird in der Weise ausgeführt, dass man den feingepulverten Aether mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali auf dem Wasserbade etwa eine Viertelstunde kocht, wobei vollständige Verseifung eintritt. Das Produkt wird mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die freie Säure in fast reinem Zustande abgeschieden wird. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser braucht man die Säure nur einmal aus 70% Essigsäure umzukrystallisiren, um dieselbe in Form von farblosen bei 238° schmelzenden Nadeln vollständig rein zu erhalten.

Die folgenden Analysen bestätigen die früher gegebene Formel:

$$C_{18}H_{12}O_5$$

| | |
|---|---|
| 0,1762 gr. Substanz gab: | 0,1848 gr. Substanz gab: |
| 0,4523 gr. $CO_2$ | 0,4735 gr. $CO_2$ |
| 0,0637 gr. $H_2O$ | 0,0726 gr. $H_2O$ |

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$:

C = 70,13%
H = 3,90%
O = 25,97%

| Gefunden: | I. | II. |
|---|---|---|
| C = | 70,01% | 69,89% |
| H = | 4,02% | 4,36% |
| O = | 25,97% | 25,75% |

Diese Säure schmilzt bei 238° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche, wenn sie höher erhitzt wird, Wasser abgibt. Es kommt ihr die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.C:C.COOH \\ C_6H_5.C:C.COOH \end{matrix}\right\} O \quad \text{zu.}$$

Zunächst wurde eine Portion der reinen Säure nach der Angabe von Perkin in das Silbersalz übergeführt und die Analysen desselben vorsichtig wiederholt mit folgendem Resultat:

| I. | II. |
|---|---|
| 0,275 gr. Substanz gab: | 0,2235 gr. Substanz gab: |
| 0,113 gr. Ag. | 0,338 gr. $CO_2$ |
| — | 0,052 gr. $H_2O$ |

III.

0,201 gr. Substanz gab:
0,308 gr. $CO_2$
0,040 gr. $H_2O$

Berechnet auf die Formel: $C_{18}H_{10}O_5Ag_2$

C = 41,44%
H = 1,92%
Ag = 41,30%
O = 15,34%

| Gefunden: | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C = | — | 41,25% | 41,59% |
| H = | — | 2,59% | 2,21% |
| Ag = | 41,09% | 41,39% | 41,44% |
| O = | — | 14,77% | 14,76% |

Durch die Analysen ist es ersichtlich, dass die Salze der Diphenylfurfurandicarbonsäure in der That die allgemeine Formel $C_{18}H_{10}O_5M_2$ und nicht $C_{18}H_{12}O_5M_2$ besitzen, wie aus den früheren Analysen nicht festgestellt werden konnte.

# Ueber einige Azoverbindungen

der

# Benzoylessigsäure.

## Einleitung.

Das von Mitscherlich*) im Jahre 1834 durch Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali erhaltene, von ihm Stickstoffbenzid genannte, Azobenzol, war die erste Azoverbindung, welche dargestellt wurde.

Später (1845) beobachtete Zinin**), dass der Bildung von Azobenzol bei dieser Reaktion die eines anderen Körpers, des Azoxybenzids, heute (Azoxybenzol) vorausgeht, welches erst bei der Destillation in Azobenzol umgewandelt wird.

Die von Mitscherlich aufgefundene Verbindung ist der einfache Typus einer Körperklasse, deren Repräsentanten, namentlich in neuerer Zeit, seit dem riesigen Aufschwung der Theerfarben-Industrie in zahlloser Menge dargestellt wurden.

Bis zum Jahre 1875 glaubte man die Fähigkeit der Azobildung sei eine Eigentümlichkeit der Benzolderivate, bis V. Meyer und G. Ambühl***) fanden, dass auch Azoverbindungen existenzfähig sind, welche zur Hälfte wenigstens aus einem der Fettreihe angehörenden Atomcomplexe bestehen.

Der erste Repräsentant dieser gemischten Azoverbindungen war das Phenylazonitroaethan, welches sich aus Diazobenzolsulfat und Natriumnitroaethan, im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.N:N.SO_4H + C_2H_4(Na)NO_2 = C_6H_5N:NC_2H_4NO_2 + NaHSO_4$$

bildet.

*) Annal. 12. 311.
**) Ihrb. f. Chem. 36. 93.
***) Ber. 8. 751.

Im Verlaufe[1]) weiterer Untersuchungen zeigte V. Meyer, dass im Allgemeinen Diazobenzolsalze leicht mit solchen Sumpfgasderivaten unter Bildung gemischter Azoverbindungen reagiren, in welchen ein an Kohlenstoff gebundenes Natriumatom vorhanden ist.

So erhielt[2]) er die von ihm Azophenylacetessigsäure (später Azobenzolacetessigsäure[3]) genannte Verbindung aus Diazobenzol-Nitrat und Kaliumacetessigaether, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5.N:N.NO_3 + CH_3.CO.CHK.COOC_2H_5 + H_2O =$$
$$C_6H_5.N:N.\underset{\substack{|\\COOH}}{CH}.COCH_3 + C_2H_5OH + KNO_3.$$

Zublin[4]) untersuchte kurz darauf die Azobenzolacetessigsäure genauer und stellte fest, dass sich bei der von V. Meyer gefundenen Reaktion zunächst die Aether der Azoacetessigsäure bilden, welche durch die verseifende Wirkung der gleichzeitig anwesenden Alkalien allmälig in die Salze umgewandelt werden.

Die Azobenzolessigsäure ist, wie ein Blick auf ihre Formel lehrt, eine Acetessigsäure, in welcher einer der Methylenwasserstoffe durch den einwertigen Rest $C_6H_5.N:N.$[5]) substituirt ist; man sollte demnach erwarten, dass sie die für den Acetessigaether und seine Substituate charakteristischen Spaltungen fähig sei und beispielsweise durch Kohlensäureverlust das entsprechende Keton liefere, welches sich von gewöhnlichen Aceton durch Ersatz eines Wasserstoffs durch den oben erwähnten Atomcomplex ($C_6H_5.N:N.$)[6]) unterscheidet und die Formel eines Phenylazoacetons

$$CH_3.CO.CH_2.N:N.C_6H_5$$

besitzt.

Zublin gelang es aber weder durch Anwendung von Säuren noch durch die von Alkalien, zu fassbaren Spaltungsprodukten zu gelangen.

Dieses Ziel wurde vor Kurzem gleichzeitig von verschiedenen Seiten erreicht, von v. Richter[7]) und Münzer und von E. Bamberger.

Richter und Münzer verwandelten die Benzolazoacetessigsäure durch Erwärmen mit Alkalien sowohl, als durch Erhitzen auf 170 bis 180° in Benzolaceton, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5.N:N.\underset{\substack{|\\COOH}}{CH}.CO.CH_3 = C_6H_5.N:N.CH_2.CO.CH_3 + CO_2$$

---

1) Ber. 8. 1073 und 9. 384.
2) Ber. 10. 2075.
3) Ber. 11. 1417.
4) Ber. 11. 1417.
5) Ber. 11. 1417.
6) Ber. 17. 1927.
7) Ber. 17. 2415.

Bamberger führte die gleiche Spaltung mit der *O*-Nitrophenylazoacetessigsäure aus, welche er aus *O*-Nitrodiazobenzolnitrat und Acetessigaether bereitet hatte; er erhielt das *O*-Nitrophenylazoaceton $C_6.H_4(NO_2.)N:N.CH_2.CO.CH_3$ sowohl nach der Richter'schen Methode durch Erhitzen der entsprechenden Säure für sich und mit Alkalien, als auch ferner direkt bei der Einwirkung von Acetessigaether auf *O*-Nitrodiazobenzolsalz.

Die bis ins Kleinste zu verfolgende Analogie des Acetessigaethers mit dem Benzoylessigaether ($C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5$), welchen von Baeyer*) entdeckt, und Perkin**) eingehend untersucht hat, liess erwarten, dass der letztere Körper in gleicher Weise wie jener zur Bildung gemischter Azoverbindungen befähigt sei.

Die nachfolgende Untersuchung bestätigt diese Erwartung.

---

## *O*-Nitrophenylazoacetophenon.

Man löst *O*-Nitranilin (1 gr.) in möglichst wenig absolutem Alkohol und leitet durch die mit Eis und Kochsalz gut gekühlte rote Lösung einen kräftigen Strom salpetriger Säure; nach etwa sechs bis acht Minuten ist der Kolbeninhalt zu einem Brei von weissen, dendritisch verwachsenen Nadeln des *O*-Nitrodiazobenzolnitrats erstarrt und die darüber stehende Flüssigkeit ist hellgelb fast farblos. Man giesst in Eiswasser, filtrirt von Spuren Nitranilin, Harz und Salpetrigsäureaether ab und lässt zunächst in dieses Filtrat die verdünnte Lösung von 1 Molekül Benzoylessigaether, in der berechneten Menge Kalilauge gelöst, hinzufliessen. (Nachdem aller Kaliumbenzoylessigaether zugeflossen ist, muss die Lösung noch sauer reagiren.) Die hellgelbe milchig getrübte Flüssigkeit scheidet ein rotbraunes Harz ab, welches sich nach zehn bis fünfzehn Minuten langem Erwärmen auf 30—40° in schöne scharlachrote Flocken von krystallinischer Struktur verwandelt; man erwärmt, bis alles Harz verschwunden ist, und lässt dann ungefähr zwölf Stunden stehen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen krystallisirt man aus Alkohol um und erhält dabei den Körper in prachtvollen diamantglänzenden Nadeln von helltombackbrauner Farbe. Aus 6 gr. *O*-Nitranilin erhält man auf diese Weise 7—8 gr. Rohprodukt.

Dieser so dargestellte Körper ist ein Gemenge von *O*-Nitrophenylazoacetophenon, welches dabei hauptsächlich entsteht, und von dem erwarteten *O*-Nitrophenylazobenzoylessigaether.

Man kann dieselben durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol trennen, worin das Acetophenon viel leichter löslich ist, doch geht dabei viel Substanz verloren.

---

*) Ber. XV. 2705.
**) Ber. XVI. 2128.

Zweckmässiger trennt man durch alkoholisches Kali, welches den Aether sofort verseift. Um die Verseifung herbeizuführen, erwärmt man das Gemenge mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, nach einigen Minuten scheidet sich das Kalisalz der Säure in prächtigen, goldgelben, glänzenden Blättchen ab, zum Teil als ein an den Wänden des Glases sich anlegenden Spiegel von Goldbroncefarbe. Nach vollständiger Verseifung dunstet man einen Teil des Alkohols ab und gibt viel Wasser hinzu, das Kalisalz löst sich hierbei, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Keton als hellgelber, flockig krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Thonteller, krystallisirt man einigemale aus Alkohol um und erhält so den Körper in prachtvollen, glänzenden, goldgelben Nadeln, die bei 140—141° schmelzen und folgende Zahlen bei der Analyse gaben:

| I. | II. |
|---|---|
| 0,1271 gr. Substanz gab: | 0,1161 gr. Substanz gab: |
| 0,2913 gr. $CO_2$ | 16,25 c. c. N. |
| 0,0478 gr. $H_2O$ | t = 8° B = 715 m. m. |

Berechnet für die Formel $C_6H_4.NO_2.N:N.CH_2.CO.C_6H_5$:

C = 62,45%
H = 4,09%
N = 15,61%
O = 17,85%

| Gefunden: | I. | II. |
|---|---|---|
| C = | 62,45% | — |
| H = | 4,17% | — |
| N = | — | 15,89% |

## *O*-Nitrophenylazobenzoylessigsäure.

Um diese Säure zu erhalten wird das Filtrat von Acetophenon, welches das Kalisalz der Säure enthält, mittelst verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Säure als gelber voluminöser Niederschlag erhalten wird. Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus, und trocknet; krystallisirt hierauf einige Male aus heissem Eisessig um und erhält sie so ganz analysenrein, welche die folgenden Zahlen gab:

| I. | II. |
|---|---|
| 0,1555 gr. Substanz gab: | 0,7998 gr. Substanz gab: |
| 0,3283 gr. $CO_2$ | 24,5 c. c. N. |
| 0,0528 gr. $H_2O$ | t = 17,8 B = 723 m. m. |

Berechnet auf $C_6H_4.NO_2.N_2.CH.CO.C_6H_5$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad|$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad COOH$

| | | |
|---|---|---|
| C | = | 57,51% |
| H | = | 3.51% |
| N | = | 13,42% |
| O | = | 25,50% |

| Gefunden: | I. | II. |
|---|---|---|
| C = | 57,57% | — |
| H = | 3,77% | — |
| N = | — % | 13,46% |

Diese Säure ist in heissem Eisessig leicht, in kaltem sowie in Alkohol und Aether schwer löslich. Sie krystallisirt in schwefelgelben, seideglänzenden, durcheinandergewachsenen, langen Nadeln, die bei 177° schmelzen. Wenn man die *O*-Nitrophenylazobenzoylessigsäure eine kurze Zeit auf ihrem Schmelzpunkt erhitzt, den Rückstand in Alkohol löst und verdunstet, so zieht aus demselben Soda eine Spur intakter Säure aus, während *O*-Nitrophenylazoacetophenon zurückbleibt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141° erhalten wurde.

## Hydroxylaminverbindung der *O*-Nitrophenylazobenzoylessigsäure.

Gibt man zu der, vom überschüssigem Ammoniak durch Stehen über Schwefelsäure im Vacuum befreiten, wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes die berechnete Menge neutrales, salzsaures Hydroxylamin in Wasser gelöst, so scheidet sich sofort die Verbindung in prachtvollen, goldgelben, seideglänzenden Nadeln aus, welche nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig rein erhalten wurde, und bei der Analyse folgendes Resultat lieferte:

0,1462 gr. Substanz gab: 22,2 c. c.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O_5$. N : 17,07%

Gefunden: N : 16,93%

Dieser Körper krystallisirt in glänzenden, orangegelben Nadeln, die bei 142° schmelzen.

## Phenylazoacetophenon und Phenylazobenzoylessigsäure.

Um diese Körper darzustellen, wird Benzoylessigaether mit der berechneten Menge Kali, in wässriger Lösung, versetzt, wobei er sich vollständig löst. Dies Gemisch wird dann stark verdünnt und im langsamen Strom zu der äquivalenten Menge von Diazobenzolchlorid in neutraler Lösung zulaufen gelassen. Es ist vorteilhaft, die Diazobenzollösung mittelst Eis- und Kochsalz-Mischung zu

kühlen. Die Azoverbindung scheidet sich sofort als fadenziehendes Harz aus, welches auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wurde. Man filtrirt es zunächst ab, löst es in möglichst wenig Alkohol und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, setzt dann etwas Natronlauge hinzu und erwärmt abermals ungefähr zehn Minuten, um den durch Behandeln auf obige Weise entstandenen Aether zu verseifen.

Beim Zusatz der Natronlauge tritt ein isonitrilartiger Geruch auf, und nach kurzer Zeit scheidet sich eine krystallinische Verbindung in reichlicher Menge aus. Das noch warme Gemisch wird dann stark mit Wasser verdünnt, wobei sich alles löst. Nach ungefähr 24stündigem Stehen hatte sich eine beträchtliche Quantität eines Körpers in gelben Flocken ausgeschieden, welcher abfiltrirt und einigemale aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhielt so den Körper in langen, feinen, durcheinandergewachsenen, goldgelben Nadeln, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

| I. | II. |
|---|---|
| 0,1745 gr. Substanz gab: | 0,1482 gr. Substanz gab: |
| 0,4785 gr. $CO_2$ | 0,407 gr. $CO_2$ |
| 0,083 gr. $H_2O$ | 0,0749 gr. $H_2O$ |

III.

0,1455 gr. Substanz gab:
17,75 c. c. N.

—

Berechnet für die Formel: $C_6H_5.N:N.CH_2.CO.C_6H_5$

C = 75,00%
H = 5,36%
N = 12,50%
O = 7,14%

| Gefunden: | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C = | 74,78% | 74,78% | — |
| H = | 5,28% | 5,62% | — |
| N = | — | — | 12,25% |

Dieser Körper war also unzweifelhaft das Phenylazoacetophenon und wurde nach der Gleichung:

$$C_6H_5.N.:N.Cl. + C_6H_5.CO.CHNa.COOC_2H_5 + H_2O =$$
$$C_6H_5.N:N.CH_2.CO.C_6H_5 + NaCl + C_2H_5OH + CO_2$$

gebildet.

Dieses Acetophenon ist im kalten Alkohol und Eisessig schwer löslich, leicht dagegen in heisser Lösung. Beim langsamen Erkalten der verdünnten alkoholischen Lösung erhält man das Keton in langen feinen Nadeln, welche bei 128,5° schmelzen.

## Phenylazobenzoylessigsäure.

Das Filtrat von dem oben beschriebenen Acetophenon wird zunächst mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine Säure in hellgelben Flocken ausfällt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser wird sie in verdünntem Ammoniak gelöst, um sie von etwaig mitgerissenem Keton zu befreien. Das klare Filtrat wird abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die gefällte Säure nach dem Trocknen auf Thonteller mehrmals aus 70 prozentiger Essigsäure umkrystallisirt; man erhält sie so ganz rein in seideglänzenden citronengelben Nadeln, welche analysirt wurden und folgendes Resultat lieferten:

| I. | II. |
|---|---|
| 0,1314 gr. Substanz gab: | 0,205 gr. Substanz gab: |
| 0,3198 $CO_2$ | 0,5043 $CO_2$ |
| 0,0557 $H_2O$ | 0,0834 $H_2O$ |

III.
0,1349 gr. Substanz gab:
12,80 c. c. N.

—

Berechnet für die Formel: $C_6H_5N:N.CH(COOH).CO.C_6H_5$

$$C_6H_5N:N.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}.CO.C_6H_5$$

C = 67,16%
H = 4,48%
N = 10,45%
O = 17,91%

| Gefunden: | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C = | 66,42% | 67,09% | — |
| H = | 4,72% | 4,52% | — |
| N = | — | — | 10,6% |

Die so erhaltene Phenylazobenzoylessigsäure krystallisirt aus Essigsäure und verdünntem Alkohol beim langsamen Erkalten der heissen Lösungen in langen, feinen, citronengelben Nadeln, welche bei 141° schmelzen. In Aether, kaltem Alkohol und Eisessig ist sie mässig, in heissem Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich. Kocht man die Säure längere Zeit mit verdünnter Natronlauge, so bemerkt man, dass sich die Lösung erst trübt, dann allmälig eine scharlachrote Färbung annimmt und dass sich schliesslich Krystallblättchen ausscheiden; filtrirt man diese ab, und krystallisirt sie einigemale aus verdünntem Alkohol um, so erhält man goldgelbe Nadeln, welche in Bezug auf ihren Schmelzpunkt (138°) und Aussehen mit dem Phenylazoacetophenon übereinstimmen.

## *m*-Nitrotolyl-*p*-Azoacetophenon.

*m*-Nitro-*p*-Toluidin*) (1 gr.), (welches nach der von Nölting und Collin kürzlich angegebenen Methode schnell und mühelos in grossen Quantitäten darstellbar ist), wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, und durch die Lösung ein kräftiger Strom salpetriger Säure geleitet. Kühlt man stark ab, so erhält man weniger Keton und mehr Säure. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch zu einem Brei von wenig gefärbten Nadeln des *m*-Nitrotolyl-*p*-Diazonitrits. Man giesst dann in Eiswasser, neutralisirt genau und filtrirt ab. Zu diesem neutralen Filtrat lässt man tropfenweise die wässrige Lösung der berechneten Menge Kaliumbenzoylessigaether hinzufliessen. Es scheidet sich sofort eine milchige Trübung und ein Harz aus. Dies Gemenge wird dann fünfzehn bis dreissig Minuten auf dem Wasserbade digerirt, wobei die milchige Trübung und das Harz sich in schöne scharlachrote Flocken verwandelt. Nachdem die Lösung kein Harz mehr enthält, lässt man abkühlen und einige Zeit stehen und filtrirt dann ab, wäscht aus und trocknet.

Der so erhaltene Körper ist ein Gemenge des *m*-Nitrotolyl-*p*-Azoacetophenons und des entsprechenden Benzoylessigsäureaethers.

Um diese Körper von einander zu trennen, suspendirt man das Gemenge in Alkohol, erwärmt auf dem Wasserbade und gibt dann Kalilauge hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Kalisalz der Säure in gelben Krystallen aus. Nach vollständiger Verseifung des Aethers destillirt man einen Teil des Aethers ab und verdünnt den Rückstand stark mit Wasser. Das Salz geht in Lösung, während das Acetophenon als gelber, flockiger Niederschlag von krystallinischer Natur gefällt wird. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen krystallisirt man einigemal aus kochendem Eisessig um und erhält ihn so vollständig rein. Die bei 120° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

| I. | II. |
|---|---|
| 0,1827 gr. Substanz gab: | 0,1862 gr. Substanz gab: |
| 0,4235 gr. $CO_2$ | 0,4329 gr. $CO_2$ |
| 0,0792 gr. $H_2O$ | 0,0827 gr. $H_2O$ |

III.
0,1946 gr. Substanz gab:
25,5 c.c.m. N.

Berechnet für die Formel: $C_6H_3(NO_2).(CH_3).N_2.CH_2CO.C_6H_5$

C = 63,60%
H = 4,59%
N = 14,84%
O = 16,97%

| Gefunden: | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C = | 63,60% | 63,40% | — |
| H = | 4,82% | 4,94% | — |
| N = | — | — | 14,48% |

*) Ber. 17. 264.

Dieses Keton ist in kaltem Eisessig fast unlöslich und auch schwer löslich in heissem, und krystallisirt in glänzenden, kleinen Nadeln, die bei 168° schmelzen. Erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt es sich unter Entwicklung brauner Dämpfe.

## *m*-Nitrotolyl-*p*-Azobenzoylessigsäure.

Aus dem Filtrat von *m*-Nitrotolyl-*p*-Azoacetophenon erhält man durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure die *m*-Nitrotolyl-*p*-Azobenzoylessigsäure als voluminösen, hellgelben Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen, aus kochendem Eisessig einigemale umkrystallisirt, so vollständig analysenrein erhalten wird und folgende Zahlen gab:

| I. | II. |
|---|---|
| 0,1375 gr. Substanz gab: | 0,1238 gr. Substanz gab: |
| 0,2946 gr. $CO_2$ | 15,25 c. c. N. |
| 0,054 gr. $H_2O$ | — |

Berechnet auf: $C_6H_3(NO_2).(CH_3).N:N.\underset{\displaystyle COOH.}{\underset{|}{CH}}.CO.C_6H_5$

| | | |
|---|---|---|
| C | = | 58,72% |
| H | = | 3,98% |
| N | = | 12,84% |
| O | = | 24,46% |

| Gefunden: | | I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | = | 58,43% | — |
| H | = | 4,36% | — |
| N | = | — | 13,21% |

Die Säure ist in kaltem Eisessig und Alkohol fast unlöslich und schwierig löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Sie krystallisirt aus kochendem Eisessig beim langsamen Erkalten der Lösung in seideglänzenden Nadeln, die bei 194° schmelzen und welche, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sich zersetzen.

## Hydroxylaminverbindung des *m*-Nitrotolyl-*p*-Azoacetophenons.

Um diese Verbindung darzustellen, wird das Keton in verdünntem Alkohol gelöst und dann mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamin's und der aequimolekularen Quantität kohlensauren Natrium's versetzt. Dies Gemisch färbt sich rot, bleibt aber vollständig klar. Nach längerem Stehen scheidet sich ein rötlicher, deutlich krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Nach zwei bis dreimaligem Umkrystallisiren erhält man das Ketoxim ganz rein in rötlichgelben Nadeln, welche bei 174° schmelzen und bei der Analyse folgendes Resultat lieferten:

0,0815 gr. Substanz gab: 13,8 c. c. N.

Berechnet für: $C_6H_3.(CH_3)(NO_2).N:N.CH_2.C:NOH.C_6H_5$:

N = 18,79%

Gefunden: N = 19,01%

Zur vollständigen Analyse war leider nicht genug Substanz vorhanden.